

(2)

L210 ANSWER 7 OF 40 HCAPLUS COPYRIGHT 2001 ACS

AN 2001:17957 HCAPLUS

DN 134:86657

XP-002183954

TI Production method of ***biodegradable*** ***polyesters***
IN Masuda, Takashi; Matsuda, Akio; Sakaguchi, Hiroshi; Hamatani, Takeo
PA Agency for Industrial Science and Technology, Japan
SO Jpn. Tokkyo Koho, 5 pp.

CODEN: JTXXFF

DT Patent

LA Japanese

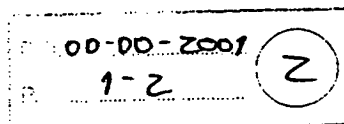
IC ICM ***C08G063-78***

ICS ***C08J011-10***

CC 35-5 (Chemistry of Synthetic High Polymers)

Section cross-reference(s): 60

FAN.CNT 1



	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 3122659	B1	20010109	JP 1999-263902	19990917
	JP 2001081165	A2	20010327		
	JP 2001098061	A2	20010410	JP 2000-266700	19990917
PRAI	JP 1999-263902	A3	19990917		

AB Title method comprise (a) liquefying process of ***waste***
PET bottle chips by reacting the ***waste*** ***PET***
bottle chips and 1,4-butanediol in the presence of
transesterification catalysts at .gtoreq.140.degree., (b) reacting
the liquefied products and di-Me ***succinate*** at 100-140.degree.
discharging methanol byproduct, and (c) further reacting at
.gtoreq.190.degree. to give ***polyesters*** comprising
terephthalic acid components, ***succinic*** acid components,
and 1,4-butanediol components, where the ***terephthalic*** acid
components of the ***polyesters*** 5-40 mol% based on the total amts.
of ***succinic*** acid and ***terephthalic*** acid components.
Thus, 2.23 g ***PET*** bottle chips, 6.96 g 1,4-butanediol, and 2.5 mg
titanium acetylacetonate were heated at 190.degree., cooled to room temp.,
9.59 g di-Me ***succinate*** was added and heated at 100.degree. for 2
h, at 140.degree. for 2 h collecting methanol, and at 190.degree. for 7 h
to give a condensation polymer with softening point 91.6.degree.,
fluidization temp. 99.1.degree., no. av. mol. wt. 48,000,
terephthalic acid component 8, ***succinic*** acid component
42, and 1,4-butanediol component 47 mol%, and degradability in ground for
4 wk 28.7%, compared with degradability of ***PET*** bottle 0%.

ST ***biodegradable*** ***polyester*** prepn ***waste***
PET bottle

IT Polymers, preparation

RL: IMF (Industrial manufacture); PEP (Physical, engineering or chemical
process); PRP (Properties); PREP (Preparation); PROC (Process)

(***biodegradable*** ; prepn. of ***biodegradable***

IT ***polyesters*** from ***waste*** ***PET*** bottle chips)

Recycling of plastics and rubbers

Waste plastics

(prepn. of ***biodegradable*** ***polyesters*** from
waste ***PET*** bottle chips)

IT ***Polyesters***, preparation

RL: IMF (Industrial manufacture); PEP (Physical, engineering or chemical
process); PRP (Properties); PREP (Preparation); PROC (Process)

(prepn. of ***biodegradable*** ***polyesters*** from
waste ***PET*** bottle chips)

IT Polymerization catalysts

(***transesterification*** ; prepn. of ***biodegradable***
polyesters from ***waste*** ***PET*** bottle chips)

PET
monomers

IT 14284-96-9
 RL: CAT (Catalyst use); USES (Uses)
 (catalyst; prepn. of ***biodegradable*** ***polyesters*** frd
 waste ***PET*** bottle chips)

IT ***59544-47-7P*** , 1,4-Butanediol-dimethyl ***succinate*** -dimethy
 terephthalate ***copolymer***
 RL: IMF (Industrial manufacture); PEP (Physical, engineering or chemical
 process); PRP (Properties); PREP (Preparation); PROC (Process)
 (prepn. of ***biodegradable*** ***polyesters***)

IT ***316811-58-2P*** ***316811-59-3P***
 RL: IMF (Industrial manufacture); PEP (Physical, engineering or chemical
 process); PRP (Properties); PREP (Preparation); PROC (Process)
 (prepn. of ***biodegradable*** ***polyesters*** from
 waste ***PET*** bottle chips)

(2)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 1)

(11) 特許番号

特許第3122659号

(P3122659)

(45) 発行日 平成13年1月9日(2001.1.9)

(24) 登録日 平成12年10月20日(2000.10.20)

(51) Int.Cl.⁷

C 0 8 G 63/78

C 0 8 J 11/10

識別記号

Z A B

F I

C 0 8 G 63/78

C 0 8 J 11/10

Z A B

請求項の数 2 (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平11-263902

(22) 出願日

平成11年9月17日(1999.9.17)

審査請求日

平成11年9月17日(1999.9.17)

(73) 特許権者 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74) 上記1名の復代理人 100074505

弁理士 池浦 敏明 (外1名)

(73) 特許権者 598004413

増田 隆志

千葉県我孫子市並木9-26-4

(73) 特許権者 599132018

松田 昭男

千葉県柏市増尾7-18-14

(73) 特許権者 599132029

坂口 裕

茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術

院物質工学工業技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 生分解性ポリエステル製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 廃ペットボトルチップと1, 4-ブタンジオールとをエステル交換触媒の存在下で140℃以上の温度で反応させて液状生成物を得る廃ペットボトルチップの液状化工程と、該液状生成物にコハク酸ジメチルを加えて100℃～140℃で副生メタノールを流出させながら反応させた後、190℃以上の温度に加熱してさらに反応を行って、テレフタル酸成分とコハク酸成分と1, 4-ブタンジオール成分とからなるポリエステルを生成させるポリエステル生成工程とからなり、該ポリエステル中のテレフタル酸成分の割合が、該テレフタル酸成分とコハク酸成分との合計量に対して、5～40モル%であることを特徴とする生分解性ポリエステルの製造方法。

【請求項2】 テレフタル酸ジメチル、コハク酸ジメチ

2

ル及び1, 4-ブタンジオールをエステル交換触媒の存在下で100～140℃で副生メタノールを流出させながら反応させた後、190℃以上の温度に加熱してさらに反応を行って、テレフタル酸成分とコハク酸成分と1, 4-ブタンジオール成分とからなるポリエステルの生成させることからなり、該ポリエステル中のテレフタル酸成分の割合が、該テレフタル酸成分とコハク酸成分との合計量に対して、5～40モル%であることを特徴とする生分解性ポリエステルの製造方法。

10

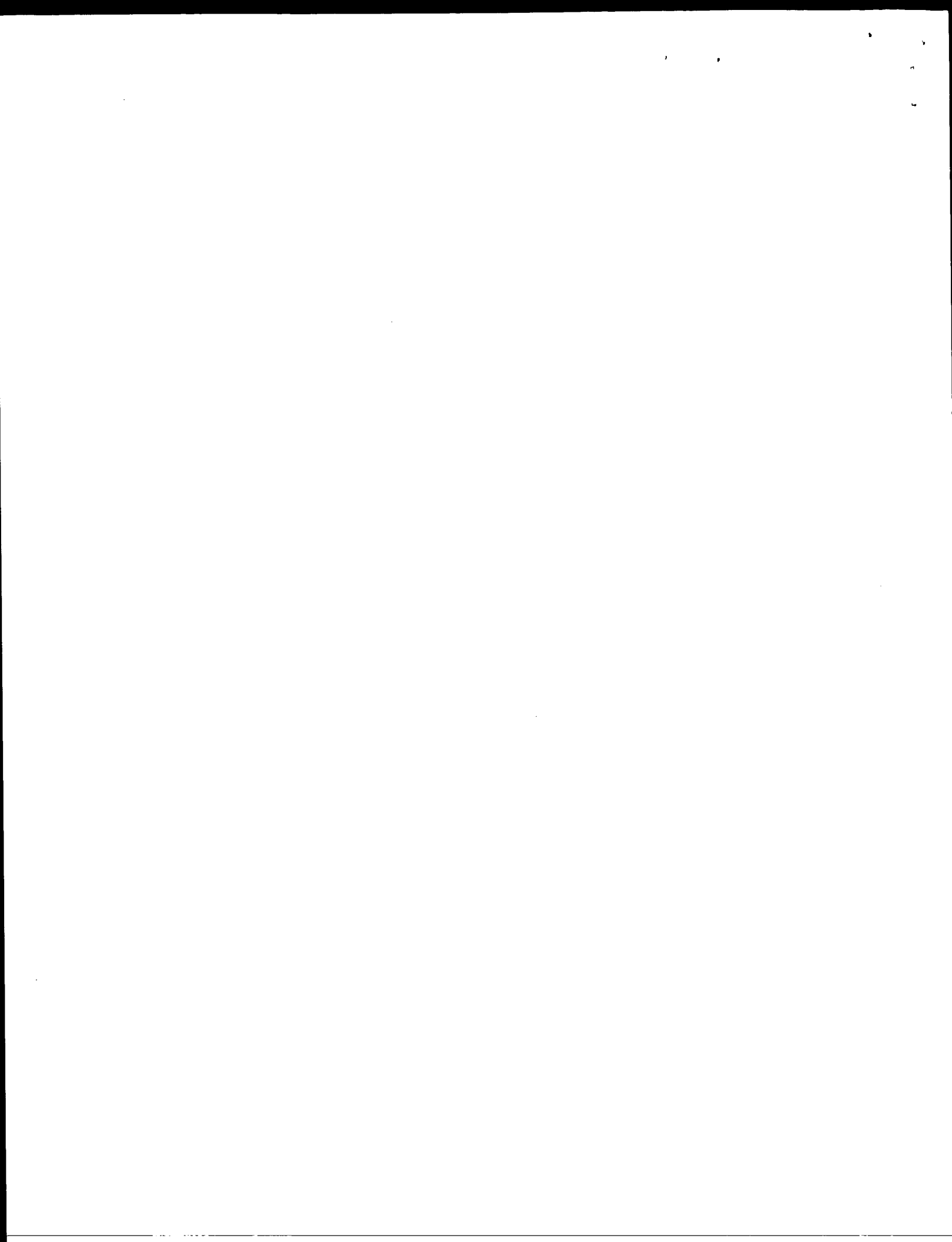
【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、生分解性ポリエステルの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 プラスチック廃棄物の処理が重大な社会



問題となり、プラスチック類のリサイクルが重要性を増している。現在リサイクルが行われているプラスチックの代表的な例はペットボトルであるが、ペットボトルの場合は廃プラスチックの発生量が再生品の需要量を上回ると言う問題が生じつつあり、廃ペットボトルのより一層の有効利用法が求められている。また、廃ペットボトルを原料として、土中で微生物により分解する生分解性ポリマーを製造することが出来れば、再利用後の埋め立て処理に於ける環境負荷が軽減するため、環境問題の解決のために最も有効であるが、従来そのような物質、あるいは技術は知られていなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、廃ペットボトルを原料として有効利用することのできる生分解性プラスチックの製造方法を提供することをその課題とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成させるに至った。即ち、本発明によれば、廃ペットボトルチップと1, 4-ブタンジオールとをエステル交換触媒の存在下で140℃以上の温度で反応させて液状生成物を得る廃ペットボトルチップの液状化工程と、該液状生成物にコハク酸ジメチルを加えて100℃～140℃で副生メタノールを流出させながら反応させた後、190℃以上の温度に加熱してさらに反応を行って、テレフタル酸成分とコハク酸成分と1, 4-ブタンジオール成分とからなるポリエステルを生成させるポリエステル生成工程とからなり、該ポリエステル中のテレフタル酸成分の割合が、該テレフタル酸成分とコハク酸成分との合計量に対して、5～40モル%であることを特徴とする生分解性ポリエステルの製造方法が提供される。また、本発明によれば、テレフタル酸ジメチル、コハク酸ジメチル及び1, 4-ブタンジオールをエステル交換触媒の存在下で100～140℃で副生メタノールを流出させながら反応させた後、190℃以上の温度に加熱してさらに反応を行って、テレフタル酸成分とコハク酸成分と1, 4-ブタンジオール成分とからなるポリエステルを生成させることからなり、該ポリエステル中のテレフタル酸成分の割合が、該テレフタル酸成分とコハク酸成分との合計量に対して、5～40モル%であることを特徴とする生分解性ポリエステルの製造方法が提供される。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明の生分解性ポリエステルは、テレフタル酸成分とコハク酸成分と1, 4-ブタンジオールを必須成分として含有する。この場合、そのテレフタル酸成分は、廃ペットボトル由来のものであることが好ましいが、もちろん、他の製品由来のものであってもよく、さらに、その少なくとも一部が市販のテレフタル酸又はテレフタル酸ジメチル由来のものであっても

よい。本発明による生分解性ポリエステルの数平均分子量は、4万以上、好ましくは5万以上であり、その上限値は、特に制約されないが、通常、6万程度である。

【0006】本発明によるテレフタル酸成分とコハク酸成分と1, 4-ブタンジオール成分からなる生分解性ポリエステルにおいて、そのテレフタル酸成分の割合は、テレフタル酸成分とコハク酸成分の合計量に対して5～40モル%、好ましくは10～37モル%である。テレフタル酸成分の割合が前記範囲より多くなると、得られるポリエステルの生分解性が悪化するため好ましくない。1, 4-ブタンジオールの割合は、テレフタル酸成分とコハク酸成分の合計量1モル当り、0.9～1.1モル、好ましくは0.95～1.1モルの割合である。

【0007】本発明の生分解性ポリエステルは、必要に応じて、他の重合性成分、例えば、他のジカルボン酸成分や、オキシカルボン酸成分、ジオール成分等を、本発明の目的を特に損なわない範囲で含有することができる。

【0008】本発明の生分解性ポリエステルは、廃ペットボトルチップを原料として製造することができる。この方法によると、先ずペットボトルチップをエステル交換触媒の存在下で1, 4-ブタンジオールと反応させて液状化生成物を得る。この場合の反応温度は140℃以上であり、通常、160～210℃、好ましくは180～200℃である。ペットボトルチップの寸法は、細かい程好ましいが、一般的には、縦及び横の長さがそれぞれ10mm以下であることが好ましい。エステル交換触媒としては、従来公知の各種のものをを用いることができ、例えば、チタンアセチルアセトナート等が好ましく用いられる。

【0009】前記廃ペットボトルチップの液状化反応は、密閉容器中に、ペットボトルチップと1, 4-ブタンジオールとエステル交換触媒を充填し、加熱することにより実施される。この反応により、そのチップを構成するPET（ポリエチレンテレフタレート）は、1, 4-ブタンジオールと反応してオリゴマー化され、液状生成物が得られる。

【0010】次に、前記のようにして得られた液状生成物にコハク酸ジメチルを加え、必要に応じ、テレフタル酸ジメチルを加えて、エステル交換触媒の存在下、攪拌下で加熱反応させる。この場合の反応は、先ず、100～140℃の温度で副生メタノールを流出させながら行う。メタノールの流出が停止すると、次に、190℃以上の温度、通常、190～210℃、好ましくは190～200℃の温度に加熱させることにより、重縮合反応を完了する。この反応における攪拌は、反応容器の底部から窒素ガスをバブルさせることによって行うことができる。

【0011】本発明の生分解性ポリエステルの製造する

ための他の方法によれば、テレフタル酸ジメチル、コハク酸ジメチル及び1, 4-ブタンジオールを、エステル交換触媒の存在下及び攪拌下において、100~140℃の温度で副生メタノールを流出させながら反応を行う。メタノールの流出が停止すると、190℃以上、通常、190~210℃、好ましくは190~200℃の温度で反応（重縮合反応）を終了する。

【0012】

【実施例】次に本発明を実施例により具体的に説明する。

【0013】実施例1

（反応装置）

内容積約300ccの上下攪拌式ステンレス製オートクレーブのガス入口から器内にステンレスパイプを接続し、器底からガスをバブル出来るようにしたものを用いた。

（ポリマーAの合成）

水洗後乾燥したペットボトルチップ2.23g（0.0116モル）と、1, 4-ブタンジオール6.96g（0.0772モル）、及び触媒としてTiアセチルアセトナート2.5mg（0.0095ミリモル）を上記のオートクレーブに仕込み、オートクレーブのバルブを閉じて密閉状態でかき混ぜつつ190℃に加熱する。このとき圧力が最大0.08MPaに上昇し、ペットボトルチップが完全に溶解し固形物が消滅したことが攪拌音の変化により検知される。この時ペットボトルチップは1, 4-ブタンジオールにより分解されて、オリゴマーとなり反応液中に溶解する。次に、オートクレーブを室温に冷却し、得られた液状生成物に、コハク酸ジメチル9.59g（0.0656モル）を仕込んだ後、オートクレーブの出口バルブを開け、器底から窒素を50ml/minの速度でバブルさせて攪拌しつつ、100℃で2時間、ついで温度を上げて140℃で2時間メタノールを流出させながら反応を行う。流出メタノールは、氷冷トラップに捕集する。次に、温度を190℃に上げて、窒素を0.9l/minの速度でバブルさせつつ、7時間重縮合反応を行わせた。得られた共重縮合体（ポリマーA）は、テレフタル酸成分を含み、軟化点91.6℃、流動開始点99.1℃、数平均分子量4.8万であった。4週間の土中埋め込みによる生分解性試験の結果、分解率は28.7%であった。並行して行ったポリブチレンサクシネートホモポリマーの分解率は49.6%であり、従ってホモポリマーを基準とする生分解性は57.9%である。尚、並行して行ったペットボトルチップの生分解率は0%であった。前記ポリマーAは、テレフタル酸成分8モル%と、コハク酸成分42モル%と、1, 4-ブタンジオール成分47モル%からなるものであることが確認された。

【0014】実施例2

（反応装置）

実施例1に記載したのと同様の装置を用いた。

（ポリマーBの合成）

テレフタル酸ジメチル2.43g（0.0125モル）、コハク酸ジメチル16.5g（0.113モル）、1, 4-ブタンジオール11.7g（0.130モル）、及び触媒としてTiアセチルアセトナート0.9mg（0.003ミリモル）を上記のオートクレーブに仕込み、オートクレーブの出口バルブを開け、器底から窒素を50ml/minの速度でバブルさせて攪拌しつつ、100℃で2時間、ついで温度を上げて140℃で2時間メタノールを流出させながら反応を行う。流出メタノールは、氷冷トラップに捕集する。次に温度を190℃に上げて、窒素を0.5l/minの速度でバブルさせつつ、7時間重縮合反応を行わせた。得られた共重縮合体（ポリマーB）はテレフタル酸成分を含み、軟化点103.6℃、流動開始点108.5℃、融点106.3℃、ガラス転移点-18.9℃、数平均分子量3.6万であった。4週間の土中埋め込みによる生分解性試験の結果、分解率は56.2%であった。並行して行ったポリブチレンサクシネートホモポリマーの分解率は63.5%であり、従ってホモポリマーを基準とする生分解性は89%である。前記ポリマーBは、テレフタル酸成分5モル%、コハク酸成分44モル%、及び1, 4-ブタンジオール成分50モル%からなるものであることが確認された。

【0015】実施例3

（反応装置）

実施例1に記載したのと同様の装置を用いた。

（ポリマーCの合成）

水洗後乾燥したペットボトルチップ2.23g（0.0116モル）と、1, 4-ブタンジオール6.96g（0.0772モル）、及び触媒としてTiアセチルアセトナート2.6mg（0.0099ミリモル）を上記のオートクレーブに仕込み、オートクレーブのバルブを閉じて密閉状態でかき混ぜつつ190℃に加熱する。このとき圧力が最大0.08MPaに上昇し、ペットボトルチップが完全に溶解し固形物が消滅したことが攪拌音の変化により検知される。この時ペットボトルチップは1, 4-ブタンジオールにより分解されて、オリゴマーとなり反応液中に溶解する。次にオートクレーブを室温に冷却し、テレフタル酸ジメチル3.00g（0.0154モル）、コハク酸ジメチル7.33g（0.0502モル）を仕込んだ後、オートクレーブの出口バルブを開け、器底から窒素を50ml/minの速度でバブルさせて攪拌しつつ、100℃で2時間、ついで温度を上げて140℃で2時間メタノールを流出させながら反応を行う。流出メタノールは、氷冷トラップに捕集する。次に、温度を190℃に上げて、窒素を0.5l/minの速度でバブルさせつつ、7時間重縮合反応を行わせた。得られた共重縮合体（ポリマーC）はテレフタレー

ト成分を含み、軟化点 95.7℃、流動開始点 109.6℃、数平均分子量 5.6 万であった。4 週間の土中埋め込みによる生分解性試験の結果、分解率は 2.8%であった。並行して行ったポリブチレンサクシネートホモポリマーの分解率は 49.6%であり、従ってホモポリマーを基準とする生分解性は 5.6%である。尚、並行して行ったペットボトルチップの生分解率は 0%であった。前記ポリマー C は、テレフタル酸成分 18 モル%、コハク酸成分 32 モル%及び 1,4-ブタンジオール成分 47 モル%からなるものであることが確認された。

【0016】実施例 4

(反応装置)

実施例 1 に記載したのと同様の装置を用いた。

(ポリマー D の合成)

水洗後乾燥したペットボトルチップ 1.48 g (0.00772 モル) と、1,4-ブタンジオール 6.96 g (0.0772 モル)、及び触媒として Ti アセチルアセトナート 2.5 mg (0.0095 ミリモル) を上記のオートクレーブに仕込み、オートクレーブのバルブを閉じて密閉状態でかき混ぜつつ 190℃ に加熱する。このとき圧力が最大 0.08 MPa に上昇し、ペットボトルチップが完全に溶解し固形物が消滅したことが攪拌音の変化により検知される。この時ペットボトルチップは 1,4-ブタンジオールにより分解されて、オリゴマーとなり反応液中に溶解する。次にオートクレーブを室温に冷却し、コハク酸ジメチル 10.15 g (0.0695 モル) を仕込んだ後、オートクレーブの出口バルブを開け、器底から窒素を 50 ml/min の速度でバブルさせて攪拌しつつ、100℃ で 2 時間、ついで温度を上げて 140℃ で 2 時間メタノールを流出させながら反応を行。流出メタノールは、氷冷トラップに捕集する。次に、温度を 190℃ に上げて、窒素を 0.5 l/min の速度でバブルさせつつ、7 時間重縮合反応を行わせた。得られた共重縮合体 (ポリマー D) はテレフタル酸成分を含み、軟化点 100.4℃、流動開始点 115.8℃、数平均分子量 5.3 万であった。4 週間の土中埋め込みによる生分解性試験の結果、分解率は 38. *

* 0% であった。並行して行ったポリブチレンサクシネートホモポリマーの分解率は 20.7% であり、従ってホモポリマーを基準とする生分解性は 18.4% である。尚、並行して行ったペットボトルチップの生分解率は 0% であった。前記ポリマー D は、テレフタル酸成分 5 モル%、コハク酸成分 45 モル%及び 1,4-ブタンジオール成分 47% からなるものであることが確認された。

【0017】

【発明の効果】本発明のポリエステルは、テレフタル酸成分を含みながら、良好な生分解性を有する。本発明の生分解性ポリマーは重量の約 10~30% がテレフタル酸成分であり、この成分は廃ペットボトルのリサイクル重量で賄われることから、従来の代表的生分解性ポリマーであるポリブチレンサクシネートに比べて安価である。また、本発明のポリエステルの製造法は、高真空を必要とした従来の製造法に比べて、格段に低コストである。従って本発明によれば、従来より安価な生分解性ポリマーが得られる。また、本発明は廃ペットボトルのリサイクルと言う社会的要請の一助としても有意義である。

【要約】

【課題】 廃ペットボトルを有効利用して新規な生分解性プラスチック及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 廃ペットボトルチップと 1,4-ブタンジオールとをエステル交換触媒の存在下で 140℃ 以上の温度で反応させて液状生成物を得る廃ペットボトルチップの液状化工程と、該液状生成物にコハク酸ジメチルを加えて 100℃~140℃ で副生メタノールを流出させながら反応させた後、190℃ 以上の温度に加熱してさらに反応を行って、テレフタル酸成分とコハク酸成分と 1,4-ブタンジオール成分とからなるポリエステルを生成させるポリエステル生成工程とからなり、該ポリエステル中のテレフタル酸成分の割合が、該テレフタル酸成分とコハク酸成分との合計量に対して、5~50 重量%であることを特徴とする生分解性ポリエステルの製造方法。

フロントページの続き

(73) 特許権者 599132030

浜谷 建生

茨城県つくば市下広岡 725-21

(74) 上記 4 名の代理人 100074505

弁理士 池浦 敏明

(72) 発明者 増田 隆志

茨城県つくば市東 1 丁目 1 番 工業技術
院物質工学工業技術研究所内

(72) 発明者 松田 昭男

茨城県つくば市東 1 丁目 1 番 工業技術
院物質工学工業技術研究所内

(72) 発明者 坂口 裕

茨城県つくば市東 1 丁目 1 番 工業技術
院物質工学工業技術研究所内

(72) 発明者 浜谷 建生

茨城県つくば市東 1 丁目 1 番 工業技術
院物質工学工業技術研究所内

審査官 森川 聡

(56) 参考文献 特開 平 7 - 157553 (J P , A)

(58) 調査した分野 (Int . Cl . ' , D B 名)

C08G 63/00 - 63/91

